

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

11046 U.S. PTO  
09/874066  
06/06/01

In re application of :  
Minjuan ZHANG et al. :  
Serial No. NEW : Attn: Application Branch  
Filed June 6, 2001 : Attorney Docket No. 2001-0712A

METHOD AND SYSTEM FOR FORMING  
COPPER THIN FILM

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,  
Washington, DC 20231

Sir:

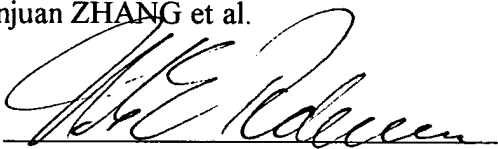
Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2000-171204, filed June 7, 2000, and Japanese Patent Application No. 2001-27292, filed February 2, 2001, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Minjuan ZHANG et al.

By

  
Nils E. Pedersen  
Registration No. 33,145  
Attorney for Applicants

NEP/krl  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
June 6, 2001

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED  
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE  
FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT  
ACCOUNT NO. 23-0975

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-171204

出 願 人

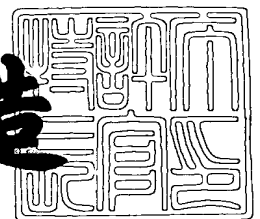
Applicant(s):

アネルバ株式会社

2001年 4月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3033651

【書類名】 特許願

【整理番号】 1567P2000

【提出日】 平成12年 6月 7日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C23C 16/18

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

    【氏名】 張 敏娟

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

    【氏名】 小林 明子

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

    【氏名】 秋山 進

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

    【氏名】 佐々木 敏秋

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

    【氏名】 関口 敦

【特許出願人】

    【識別番号】 000227294

    【氏名又は名称】 アネルバ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100059281

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴木 正次

    【電話番号】 03-3353-3407

    【連絡先】 F A X 0 3 - 3 3 5 9 - 8 3 4 0

【選任した代理人】

【識別番号】 100108947

【弁理士】

【氏名又は名称】 涌井 謙一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011589

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅薄膜形成方法及び銅薄膜形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板を収容して減圧状態にされている基板処理室内に原料ガスを導入し、前記基板に銅薄膜を形成する銅薄膜形成方法において、成膜初期に前記原料ガスの導入に加えて添加ガスの導入を行い、以降、添加ガスの導入を中止すると共に原料ガスの導入を継続し、銅薄膜形成を行うことを特徴とする銅薄膜形成方法。

【請求項 2】

基板を収容して減圧状態にされている基板処理室内に原料ガスを導入し、前記基板に銅薄膜を形成する銅薄膜形成方法において、成膜初期に前記原料ガスの導入に加えて添加ガスの導入を行い、以降、添加ガスの導入を中止すると共に原料ガスの導入を継続し、あらかじめ定めた間隔ごとに、前記添加ガスの導入を行って銅薄膜形成を行うことを特徴とする銅薄膜形成方法。

【請求項 3】

基板処理室内へ添加ガスの導入が行われた後、原料ガスの基板処理室内への導入が開始されて成膜が開始されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の銅薄膜形成方法。

【請求項 4】

添加ガスは、水を蒸発させた水ガス、アルコール誘導体を蒸発させたガス、カルボン酸誘導体を蒸発させたガス、 $\beta$ -ジケトン誘導体を蒸発させたガスのいずれかであることを特徴とした請求項 1 乃至 3 のいずれか一項記載の銅薄膜形成方法。

【請求項 5】

添加ガスは、溶存酸素を取り除く処置の施された水を蒸発させた水ガス、溶存酸素を取り除く処置の施されたアルコール誘導体を蒸発させたガス、溶存酸素を取り除く処置の施されたカルボン酸誘導体を蒸発させたガス、溶存酸素を取り除く処置の施された $\beta$ -ジケトン誘導体を蒸発させたガスのいずれかであることを特徴とした請求項 1 乃至 3 のいずれか一項記載の銅薄膜形成方法。

【請求項 6】

原料ガスは、〔トリメチルビニルシリル〕ヘキサフルオロアセチルアセトン酸塩銅（ $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ ）を気化させたガスであることを特徴とした請求項 1 乃至 5 のいずれか一項記載の銅薄膜形成方法。

【請求項 7】

内部を減圧状態に保持することが可能な基板処理室と、当該基板処理室内において基板を支持する基板支持機構と、当該基板を所定の温度に保持する基板温度制御機構と、液体原料又は固体原料を気化させて原料ガスとし、当該基板処理室に原料ガスを供給する原料ガス導入機構とを備えた銅薄膜形成装置において、

液体の添加物中の溶存酸素を除去する機構と、溶存酸素が除去された当該液体添加物を蒸発させる機構とからなる添加ガス導入機構が、流量制御機構を介して前記基板処理室に接続されていることを特徴とする銅薄膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機金属化合物を原料として基板に銅薄膜を形成する銅薄膜形成方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から基板に配線材料を成膜する化学蒸着装置として、有機金属化合物を原料とした化学蒸着方法及び化学蒸着装置が知られており、Al に次ぐ配線材料として有望視されている Cu についても、原料として〔トリメチルビニルシリル〕ヘキサフルオロアセチルアセトン酸塩銅（本明細書において、 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ ）と表す。）を用いる化学蒸着方法及び装置による薄膜形成が行われている。

【0003】

この従来の銅薄膜形成において、基板表面に対する銅の蒸着レートの改善、接着性、安定性の向上を目指して水、水蒸気、ヘキサフルオロアセトン二水化物（ $\text{Hhfac} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）などを原料ガスである  $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$  に

添加する方法が提案されている（例えば、（Chemical vapor deposition of copper from  $\text{Cu}^{+1}$  precursors in the presence of water vapor, Appl. Phys. Lett. 63 (20), pp. 2842-2844、特開平10-140352号、など）。

【0004】

この従来提案されている水蒸気などを原料ガスに添加する銅薄膜の形成方法においては、成膜時に一貫して水蒸気などが添加されていたが、このようにすると、マイクロボイドが発生し、また形成した銅薄膜の不純物（フッ素：F、酸素：O、炭素：C）濃度が高くなるなどの欠点があった。そこで、半導体デバイスの配線方法として密着性に優れ、かつ、バルク並みの比抵抗を示す、量産に耐え得る銅薄膜の形成方法及び装置を開発する余地が残されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、化学蒸着方法による銅薄膜の形成方法及び装置において、基板への銅薄膜の密着性を良好にすると共に、不純物濃度が少なく、比抵抗も良好な銅薄膜を形成することのできる銅薄膜形成方法及び装置を提案することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するため、本発明が提案する銅薄膜形成方法は、基板を収容して減圧状態にされている基板処理室内に原料ガスを導入し、前記基板に銅薄膜を形成する銅薄膜形成方法において、成膜初期に前記原料ガスの導入に加えて添加ガスの導入を行い、以降、添加ガスの導入を中止すると共に原料ガスの導入を継続し、銅薄膜形成を行うことを特徴とするものである。

【0007】

この銅薄膜形成方法は、TiN、Ta、Ta<sub>2</sub>N、TiSiN、TaSiNなどの拡散バリア膜又は密着層膜上に、例えば、膜厚20nm～100nm程度の薄膜を形成するシードプロセスにおいて採用されるものである。

## 【 0 0 0 8 】

膜厚 5 0 0 n m ~ 2 0 0 0 n m 程度の薄膜を形成する埋込みプロセスの場合には、成膜初期に原料ガスの導入に加えて添加ガスの導入を行い、以降、添加ガスの導入を中止すると共に原料ガスの導入を継続し、あらかじめ定めた間隔ごとに、前記添加ガスの導入を行って銅薄膜形成を行うことを特徴とする銅薄膜形成方法を採用することができる。

## 【 0 0 0 9 】

前記において、成膜初期に、原料ガスの導入に加えて行われる添加ガスの基板処理室への導入は、良好な密着性を得ることを目的として行われるものであり、少なくとも、この目的を達成すべく最低限 0 . 5 秒程度の間は添加ガスの導入を行う必要がある。その一方、添加ガスの導入を行う時間が長くなるとマイクロボイドの発生が増えて好ましくなく、また、成膜時に一貫して添加ガスの導入を継続すると不純物濃度が増加し、マイクロボイドの発生が起こって好ましくないもので、成膜時間の長さにもよるが、添加ガスの導入時間は最長でも 3 0 秒程度とすることが望ましい。

## 【 0 0 1 0 】

前記において、膜厚 5 0 0 n m ~ 2 0 0 0 n m 程度の薄膜を形成する埋込みプロセスの場合に、成膜初期段階での添加ガスの導入を行った後、原料ガスの導入のみ継続して成膜を行い、所定の時間ごとに、繰り返して添加ガスの導入を行うのは、銅薄膜中の不純物濃度を低減させ、微密性のある成膜を継続させ、かつ、成膜速度の低下を防ぎ、また、銅薄膜の表面の粗さが生じるのを防止するためである。

## 【 0 0 1 1 】

そこで、成膜初期段階での添加ガスの導入を完了した後、繰り返して添加ガスを導入する間隔は、成膜速度が低下してきた時点、あるいは、形成されつつある銅薄膜の表面に粗れが生じてきた時点に合わせて添加ガスが導入されるように定めることがのぞましい。

## 【 0 0 1 2 】

また、このとき、添加ガスを導入する時間は、低下した成膜速度を持ち直させ



、あるいは形成されつつある銅薄膜の表面に粗れが生じるのを防止する役割を果たし得る時間であれば十分であるので、少なくとも 0.5 秒程度の導入時間が確保されれば十分である。

【 0 0 1 3 】

前記本発明のいずれの銅薄膜形成方法においても、まず、基板処理室内へ添加ガスの導入が行われた後、この添加ガスの導入を継続しつつ、原料ガスの基板処理室内への導入を開始して成膜を開始させ、この成膜工程初期の間、添加ガスの導入を続けるようにすることができる。

【 0 0 1 4 】

密着性の低下を示す銅薄膜の剥離は拡散バリア膜との界面で発生するので、前記のように、原料ガスの基板処理室内への導入が開始されて成膜が開始される前に基板処理室内への添加ガスの導入を行っておき、予め、下地膜として拡散バリア膜が形成されている基板の表面を添加ガスの雰囲気に晒しておく、界面の改善が図られ、特に密着性の向上に対して有効な方法となる。

【 0 0 1 5 】

前記において、添加ガスは、水を蒸発させた水ガス、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール誘導体を蒸発させたガス、酢酸、ピロメリト酸などのカルボン酸誘導体を蒸発させたガス、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ジヒドロキシメタンなどの  $\beta$ -ジケトン誘導体を蒸発させたガスのいずれかとするすることができる。これらのいずれを使用しても、本発明の方法によって、良好な密着性、良好な膜質を有する銅薄膜を形成することができる。

【 0 0 1 6 】

なお、前記の水、アルコール誘導体、カルボン酸誘導体、 $\beta$ -ジケトン誘導体についてあらかじめ、溶存酸素を取り除く処置を施した後、これを蒸発させて添加すれば、より良好な膜質の銅薄膜を形成することができる。

【 0 0 1 7 】

次に、本発明が前記課題を解決するために提案する銅薄膜形成装置は、内部を減圧状態に保持することが可能な基板処理室と、当該基板処理室内において基板

を支持する基板支持機構と、当該基板を所定の温度に保持する基板温度制御機構と、液体原料又は固体原料を気化させて原料ガスとし、当該基板処理室に原料ガスを供給する原料ガス導入機構とを備えた銅薄膜形成装置において、液体の添加物中の溶存酸素を除去する機構と、溶存酸素が除去された当該液体添加物を蒸発させる機構とからなる添加ガス導入機構が、流量制御機構を介して前記基板処理室に接続されていることを特徴とするものである。

## 【 0 0 1 8 】

前記のように、基板処理室と添加ガス導入機構との間に、流量制御機構を介在させておき、基板処理室への添加ガスの導入を、成膜工程の初期のみ、あるいは成膜工程の初期と、その後の成膜中の所定間隔ごとに、更には、成膜工程の開始前にそれぞれ行えるようにしたものである。

## 【 0 0 1 9 】

また、液体の添加物中の溶存酸素を除去する機構と、溶存酸素が除去された当該液体添加物を蒸発させる機構とからで添加ガス導入機構を構成することにより、あらかじめ、溶存酸素を取り除く処置が施された添加物を蒸発させ、これが基板処理室に導入されるので、基板上に形成される銅薄膜の膜質の改善を図ることができる。

## 【 0 0 2 0 】

## 【発明の実施の形態】

以下、添付図面を参照して本発明の好ましい実施形態を説明する。

## 【 0 0 2 1 】

図 1 は本発明の銅薄膜形成方法に使用される銅薄膜形成装置の概略構成を表すものである。

## 【 0 0 2 2 】

不図示の減圧手段によって内部を減圧状態に保持することが可能な基板処理室 1 の内部に、内部に基板温度制御機構を備えて基板 2 を支持する基板支持機構 4 が配置されている。基板温度制御機構は、加熱手段 3 によって、あるいは、必要な場合には加熱手段 3 と不図示の降温手段（例えば、基板支持機構 4 内に設けられている冷却溝内を常温の空気が流動することによる降温手段）とによって構成

され、薄膜形成処理される基板 2 を所定の温度に保持する働きをするものである。

【 0 0 2 3 】

基板処理室 1 には、原料ガスを供給する原料ガス導入機構 5 が接続されており、原料ガス導入機構 5 は、液体原料 6 が移送される液体配管 7 と、ここに介設されている流量制御手段 8、気化器 9 によって構成されている。

【 0 0 2 4 】

図 1 中、符号 1 0 で表されているのは、排ガス排出機構である。かかる化学蒸着装置の基本的構成は従来公知であり、ここではこれ以上の説明を省略する。

【 0 0 2 5 】

本発明の銅薄膜形成方法に使用される銅薄膜形成装置には、図 1 図示のように基板処理室 1 に、直接、添加ガスを導入する添加ガス導入機構 1 3 が備えられており、この添加ガス導入機構 1 3 は、添加物（水 1 5）を蒸発させる蒸発ユニット 1 1 と、流量制御手段 1 2 とを備えていて、流量制御手段 1 2 によって、基板処理室 1 への添加ガスの導入の開始、停止、導入量の調整などの制御が行われる。

【 0 0 2 6 】

図 2 は、本発明の銅薄膜形成装置の概略構成を表すものであり、図 1 図示の銅薄膜形成装置と同一の部材には同一の符号を付して説明を省略してある。

【 0 0 2 7 】

図 2 図示の本発明の銅薄膜形成装置は、添加ガス導入機構 1 3 に液体の添加物の溶存酸素を除去する機構 1 4 が付設されている点に特徴を有するものである。

【 0 0 2 8 】

以下、図 1、図 3、図 4 を参照しながら、本発明の銅薄膜形成方法を説明する。

【 0 0 2 9 】

ヘリウムガス等を矢示 1 6（図 1）のように供給して原料である Cu（h f a c）（t m v s）を矢示 1 7（図 1）のように液体配管 7、流量制御手段 8、液体配管 7 を介して気化器 9 へ供給し、ここで気化させると共に、キャリアガス（

A r) を矢示 1 8 のように供給し、原料ガスの基板処理室 1 への導入を開始する。

#### 【 0 0 3 0 】

一方、蒸発ユニット 1 1 により水 1 5 を蒸発させて流量制御手段 1 2 へ矢示 1 9 のように供給し、原料ガスの基板処理室 1 への導入と同時に、水ガスを基板処理室 1 へ導入し、所定の時間が経過したならば、流量制御手段 1 2 を制御して水ガスの基板処理室 1 への導入を停止し、以降、原料ガスのみが基板処理室 1 に導入されるようにする。

#### 【 0 0 3 1 】

図 3 は、前述した本発明の銅薄膜形成方法における原料ガスと添加ガス（水ガス）の導入のタイミングを説明するタイムチャートである。原料ガスの導入が開始された時刻  $t_1$  から原料ガスの導入が停止された時刻  $t_3$  までが成膜時間（例えば、10 秒）であり、この間、原料ガスが成膜処理室 1 に導入されている。

#### 【 0 0 3 2 】

添加ガス（水ガス）は、成膜の初期段階である時刻  $t_1$  から時刻  $t_2$  まで（例えば、0.5 秒間）のみ基板処理室 1 に導入される。

#### 【 0 0 3 3 】

この銅薄膜形成方法は、半導体デバイスの配線形成工程において、例えば、成膜時間が約 10 ～ 20 秒と比較的短い、膜厚 20 nm ～ 100 nm 程度の薄膜を形成するシードプロセス、すなわち、後述の埋め込みプロセスを電解銅メッキで行う場合の電極を形成するための工程において採用することができる。

#### 【 0 0 3 4 】

また、成膜時間が約 80 秒以上の、膜厚 500 nm ～ 2000 nm 程度の薄膜を形成する埋込みプロセスの場合には、図 4 (a) 図示のタイミングで原料ガスの導入、添加ガス（水ガス）の導入を行うことが望ましい。すなわち、原料ガス及び添加ガス（水ガス）の基板処理室 1 への導入を時刻  $t_1$  で開始し、添加ガス（水ガス）の導入を時刻  $t_2$  で停止する。以降、時刻  $t_7$  まで原料ガスの導入を継続し、この間、時刻  $t_3 \sim t_4$ 、時刻  $t_5 \sim t_6$  において、添加ガス（水ガス）の基板処理室 1 への導入を行うものである。

## 【0035】

時刻  $t_3$ 、 $t_5$  は、あらかじめ定めておくことができ、例えば、図4 (b) に示されているように、成膜速度の低下の防止を図るべく、成膜速度が低下した時点で、添加ガス（水ガス）の導入を行うことができる。図4 (b) 図示の場合には、原料ガスの導入が開始されて成膜が開始された時点では、 $350 \text{ nm/min}$  に達した成膜速度 (Deposition Rate) が、時刻  $t_3$ 、 $t_5$  では、 $150 \text{ nm/min}$  程度に低下しているが、添加ガス（水ガス）の導入によって、成膜速度が回復されていることが分かる。

## 【0036】

図2 図示の本発明の銅薄膜形成装置を用いて本発明の方法により銅薄膜形成を行う場合も、前述したように図3、図4 (a) 図示のタイムチャートで原料ガス、添加ガスの基板処理室1への導入を行う点は同様である。

## 【0037】

図2 図示の銅薄膜形成装置を用いる場合には、まず液体の添加物の溶存酸素を除去する機構14によって水15から溶存酸素を除去する処置が実行される。すなわち、水15の中に窒素ガスが矢示20のように導入され、バブリングされて水15中の溶存酸素が除去され、矢示21のように排出されていく。こうして、バブリングを2時間程度継続し、溶存酸素が除去された水25は、矢示22のように導入された気体（例えば、窒素ガス）によって矢示23、24のように圧送されて蒸発ユニット11内へ送られる。

## 【0038】

この結果、図2 図示の本発明の銅薄膜形成装置を用いると、溶存酸素が除去された水25のガスを基板処理室1内に導入することができる。

## 【0039】

このように、溶存酸素が除去された水25を添加ガスとして用いると、各成膜処理後の基板間における膜厚均一性等の成膜特性の安定化を図る上で有利である。

## 【0040】

なお、図3、図4 (a) 図示のタイムチャートにおいて一点鎖線で示したよう

に、成膜が開始される前の時刻  $t_0$  ～ 時刻  $t_1$  の間、添加ガス（水ガス、溶存酸素を除去する処置が施された水のガス、など）を基板処理室 1 に導入することができる。これは、原料ガスが基板処理室 1 に導入されて成膜が開始される前に、基板処理室 1 内を水分が導入された雰囲気とすることを目的として行うものである。

#### 【0041】

このようにすると、下地膜として  $TiN$ 、 $Ta$ 、 $TaN$  などの拡散バリア膜が形成されている基板の表面を添加ガス（水ガス、溶存酸素を除去する処置が施された水のガス、など）の雰囲気に晒すことができ、界面の改善が図られ、引き続く、時刻  $t_1$  ～ 時刻  $t_2$  で示される成膜処理工程の初期段階に添加ガス（水ガス、溶存酸素を除去する処置が施された水のガス、など）を導入することによって良好な密着性、良好な膜質を有する銅薄膜を形成するという効果がより良く発揮されるので有利である。

#### 【0042】

なお、この成膜処理工程開始前の基板処理室 1 への添加ガス（水ガス、溶存酸素を除去する処置が施された水のガス、など）の導入は、前記のように、雰囲気作りを目的とするものであるもので、最低限 0.5 秒間程度行えば十分であり、効率的に成膜処理を行い、スループット（単位時間当たりの処理枚数）の大幅な低下を避けるため、あまり長い時間行う必要はない。

#### 【0043】

##### 【実施例 1】

図 2 図示の本発明の銅薄膜形成装置を用い、以下の条件で、図 3 図示のタイムチャートにて銅薄膜の形成を行った。

#### 【0044】

原料：重量比で約 5 % 未満の  $t m v s$  を含む  $Cu(h f a c)(t m v s)$

原料流量：1.1 g/min

原料キャリアガス ( $Ar$ ) の流量：300 ml/min.

基板 2 の下地膜： $TiN$  スパッタ膜 100 nm

基板 2 の温度：210℃

成膜圧力：0.5 kPa

溶存酸素が除去された水ガスの流量：2 ml/min

成膜が開始される前の添加ガス（溶存酸素が除去された水ガス）のみの導入時間（時刻  $t_0$  ～時刻  $t_1$ ）：10 秒

原料ガスを導入し続けた成膜時間（時刻  $t_1$  ～時刻  $t_3$ ）：60 秒

成膜初期段階における添加ガス（溶存酸素が除去された水ガス）の導入時間（時刻  $t_1$  ～時刻  $t_2$ ）：5 秒

【0045】

形成された銅薄膜の膜厚：350 nm

【0046】

形成された銅薄膜について、膜中の不純物濃度を二次イオン質量法（SIMS）にて分析し、同一の原料を使用し、水分の添加を行わない従来の銅薄膜形成方法で形成した膜厚350 nmの銅薄膜中の不純物濃度との比較を行ったところ、以下の表1の結果を得た。

【0047】

【表1】

不純物濃度

不純物	従来の銅薄膜	本実施例の銅薄膜
C	$9 \times 10^{19}$	$1.5 \times 10^{18}$
O	$1.3 \times 10^{21}$	$1 \times 10^{19}$
F	$6 \times 10^{19}$	$4 \times 10^{17}$

【0048】

すなわち、本発明の銅薄膜形成装置、銅薄膜形成方法を用いて形成された銅薄膜における不純物の濃度は、従来の方法で形成された銅薄膜の不純物濃度より1桁以上も低いものであり、本発明の方法と装置によれば、銅薄膜の高純度化に大きな効果があることが確認できた。

## 【0049】

また、本発明の方法と装置によれば、不純物の中でも、特に、密着性の低下を誘発すると考えられているF（フッ素）の濃度を2桁以上も低減させることができおり、本発明の方法と装置によって形成された銅薄膜の密着性の良さがこれによって裏付けられることとなった。

## 【0050】

次に、形成された銅薄膜をSEMで観察したところ、図6図示の通りマイクロボイドが見られなかった。

## 【0051】

また、比抵抗を測定したところ、バルク並みの比抵抗（ $1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）であることが確認できた。

## 【0052】

なお、前記における溶存酸素が除去された水ガスの流量を $2 \text{ ml/min.}$ から $10 \text{ ml/min.}$ に変化させたのみで、他の条件は実施例1と同一にして、同じように銅薄膜の形成を行ったところ、得られた結果は、溶存酸素が除去された水ガスの流量が $2 \text{ ml/min.}$ である場合とほとんど変化がなかった。

## 【0053】

更に、成膜初期段階での添加ガス（溶存酸素が除去された水ガス）の導入時間がどの程度許容されるかを確認すべく、成膜の初期段階である時刻 $t_1$ から時刻 $t_2$ までの時間を30秒以上とした以外は、この実施例1と同一の条件で銅薄膜の形成を行い、これをSEMで観察したところ、図7図示の通りマイクロボイドが観察された。そこで、添加ガスの導入時間は最長でも30秒程度とすることが望ましいと考えられる。

## 【0054】

## 【実施例2】

図2図示の本発明の銅薄膜形成装置を用い、以下の条件で、図4（a）図示のタイムチャートにて銅薄膜の形成を行った。

## 【0055】

原料：重量比で約5%未満の $t \text{ m v s}$ を含むCu（h f a c）（ $t \text{ m v s}$ ）



原料流量：1. 1 g / m i n

原料キャリアガス (A r) の流量：3 0 0 m l / m i n.

基板 2 の下地膜：T i N スパッタ膜 1 0 0 n m

基板 2 の温度：2 1 0 °C

成膜圧力：0. 5 k P a

溶存酸素が除去された水ガスの流量：2 m l / m i n

成膜が開始される前の添加ガス (溶存酸素が除去された水ガス) のみの導入時間 (時刻  $t_0$  ~ 時刻  $t_1$ ) : 1 0 秒

原料ガスを導入し続けた成膜時間 (時刻  $t_1$  ~ 時刻  $t_5$ ) : 1 0 0 秒

成膜初期段階における添加ガス (溶存酸素が除去された水ガス) の導入時間 (時刻  $t_1$  ~ 時刻  $t_2$ ) : 5 秒

その後の原料ガスだけの導入時間 (時刻  $t_2$  ~ 時刻  $t_3$ ) : 4 5 秒

次に添加ガス (溶存酸素が除去された水ガス) をも導入した時間 (時刻  $t_3$  ~ 時刻  $t_4$ ) : 5 秒

その後の原料ガスだけの導入時間 (時刻  $t_4$  ~ 時刻  $t_5$ ) : 4 5 秒

#### 【0 0 5 6】

形成された銅薄膜について、実施例 1 と同様に、膜中の不純物濃度を二次イオン質量法 (S I M S) にて分析し、同一の原料を使用しているが、水分の添加を行わない従来の銅薄膜形成方法で形成した銅薄膜中の不純物濃度との比較を行ったところ、不純物 (C、O、F) の濃度が 1 / 1 0 0 程度になっていることが確認でき、本発明の方法と装置によれば、銅薄膜の高純度化に大きな効果があることが確認できた。

#### 【0 0 5 7】

また形成された銅薄膜を S E M で観察したところ、マイクロボイドが見られず、本発明の銅薄膜形成方法及び装置は、銅薄膜の埋め込みプロセスに適用することができ、高純度で厚い銅薄膜の形成が可能であることが確認できた。

#### 【0 0 5 8】

なお、前記における溶存酸素が除去された水ガスの流量を 2 m l / m i n. から 1 0 m l / m i n. に変化させたのみで、他の条件は実施例 2 と同一にして、

同じように銅薄膜の形成を行ったところ、得られた結果は、溶存酸素が除去された水ガスの流量が  $2 \text{ ml/min}$ 、である場合とほとんど変化がなかった。

【0059】

【実験例】

前記実施例 1、2 と同様の方法で形成された銅薄膜について、形成された銅薄膜上に  $2 \text{ mm}$  角の 50 個のマスを切り、そのマスをセロハンテープで引き剥がすテープテスト法で密着性評価を行った。密着性は基板に残されたマスの割合で表され、密着率 100% は、膜剥がれが起きなかったことを意味する。

【0060】

同一の原料を用い、水分の添加を行わない従来の銅薄膜形成方法で形成した銅薄膜についても同じように、密着性評価試験を行ったところ、結果は図 5 のようになった。

【0061】

通常、膜厚が厚くなると剥がれやすくなり、同一の原料を用い、水分の添加を行わない従来の銅薄膜形成方法で形成した銅薄膜の場合には、膜厚  $150 \text{ nm}$  では 40% が剥がれ、膜厚  $400 \text{ nm}$  では 100% 剥がれていたが、前記実施例 1、2 と同様の方法で形成された銅薄膜の場合には、膜厚  $150 \text{ nm}$  でも、膜厚  $400 \text{ nm}$  でも 100% 膜剥がれが生じなかった。

【0062】

すなわち、本発明の方法と装置によれば、密着性の優れた銅薄膜を形成できることが確認できた。

【0063】

以上、本発明の好ましい実施の形態、好ましい実施例を添付図面を参照して説明したが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載から把握される技術的範囲に於いて、種々の形態に変更可能である。

【0064】

例えば、本発明の方法及び装置に使用される原料としては、純粋な  $\text{Cu(hfac)(tmvs)}$ 、純粋な  $\text{Cu(hfac)(tmvs)}$  の熱安定性を改善させるため純粋な  $\text{Cu(hfac)(tmvs)}$  に安定剤として  $\text{tmvs}$  を  $5 \text{ wt}$

%程度添加したもの、純粋なCu(hfac)(tmvs)に安定剤としての5wt%程度のtmvsと、更に、反応促進剤としてのヘキサフルオロアセトン二水化物( $\text{Hhfac} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )を0.01wt量%~0.4wt%程度添加したものなど、有機金属化合物を用いて化学蒸着法(CVD)法によって銅薄膜を形成する従来の技術で採用されていた液体原料、固形原料は、いずれも使用可能である。

## 【0065】

また、添加ガスとして、水を蒸発させた水ガスに代えて、アルコール誘導体を蒸発させたガス、カルボン酸誘導体を蒸発させたガス、 $\beta$ -ジケトン誘導体を蒸発させたガスなども使用することができる。

## 【0066】

更に、前記実施例1、2では、溶存酸素を除去する処置があらかじめ加えられた水を蒸発させた水ガスが添加ガスとして採用されているが、溶存酸素を除去する処置があらかじめ加えられていない水・アルコール誘導体・カルボン酸誘導体・ $\beta$ -ジケトン誘導体をそれぞれ蒸発させたガスを使用した場合であっても、成膜工程の間、一貫して添加ガスが基板処理室に導入されている従来提案されている銅薄膜形成方法で形成された銅薄膜に比較すれば、銅薄膜中におけるF、O、Cといった不純物の濃度が低く、高純度で、またマイクロボイドが少ない良好な膜質の銅薄膜を形成することができる。

## 【0067】

なお、前述した発明の実施の形態、実施例では、窒素ガスを用いてのバブリングによって液体の添加物中からの溶存酸素の除去を行ったが、溶存酸素の除去はこれ以外の方法によっても(例えば、液体窒素を用いて液体の添加物を凍結させて溶存酸素を除去する方法などによっても)実施することが可能である。

## 【0068】

## 【発明の効果】

この発明によれば、有機金属化合物を用いて化学蒸着法(CVD)法によって銅薄膜を形成する方法及び装置において、基板への銅薄膜の密着性を良好にすると共に、形成された銅薄膜中の不純物(F、O、C)が少なく、高純度で、マイ

クロボイドの発生が少なく、膜質が良好で、バルク並みの比抵抗 ( $1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) を示す銅薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の銅薄膜形成方法に用いられる銅薄膜形成装置の概略図である。

【図 2】

本発明の銅薄膜形成装置の概略図である。

【図 3】

本発明の銅薄膜形成方法における原料ガスと添加ガスの導入時間を説明するタイムチャートである。

【図 4】

(a) 本発明の他の銅薄膜形成方法における原料ガスと添加ガスの導入時間を説明するタイムチャートである。

(b) 本発明の他の銅薄膜形成方法における成膜速度の時系列的な変化を説明する図である。

【図 5】

密着性評価試験の結果を表すグラフである。

【図 6】

実施例 1 で形成された銅薄膜を SEM で観察した電子顕微鏡写真である。

【図 7】

実施例 1 の銅薄膜形成方法において添加ガスの導入時間を 30 秒以上とした場合に形成された銅薄膜を SEM で観察した電子顕微鏡写真である。

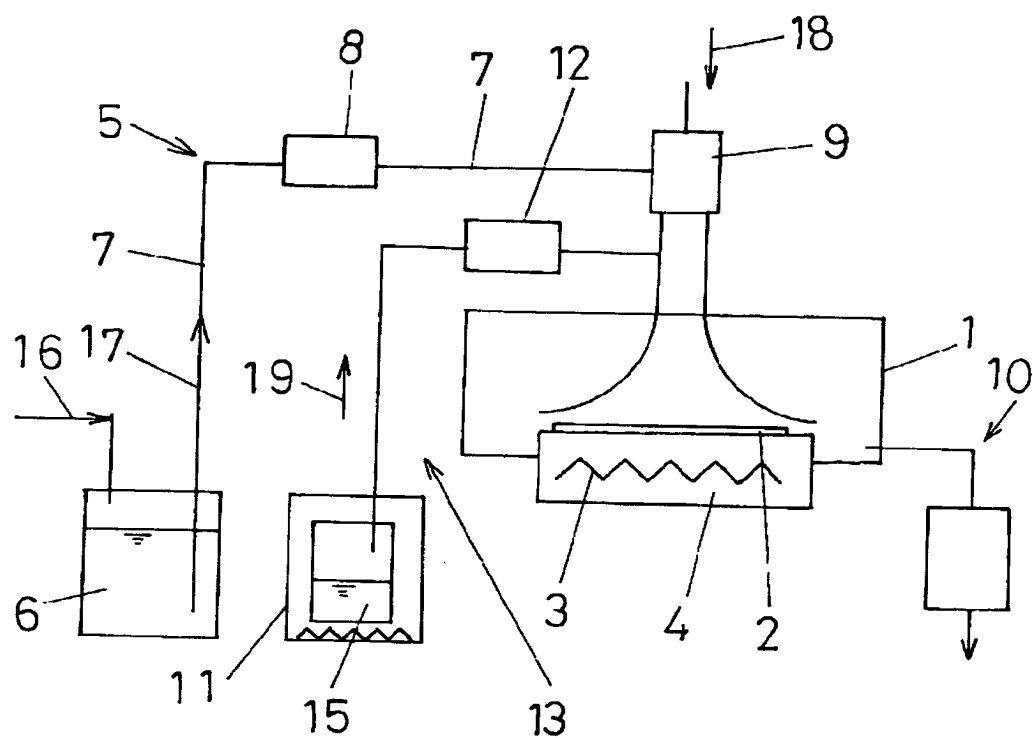
【符号の説明】

- 1 基板処理室
- 2 基板
- 4 基板支持機構
- 3 加熱手段
- 5 原料ガス導入機構
- 6 液体原料

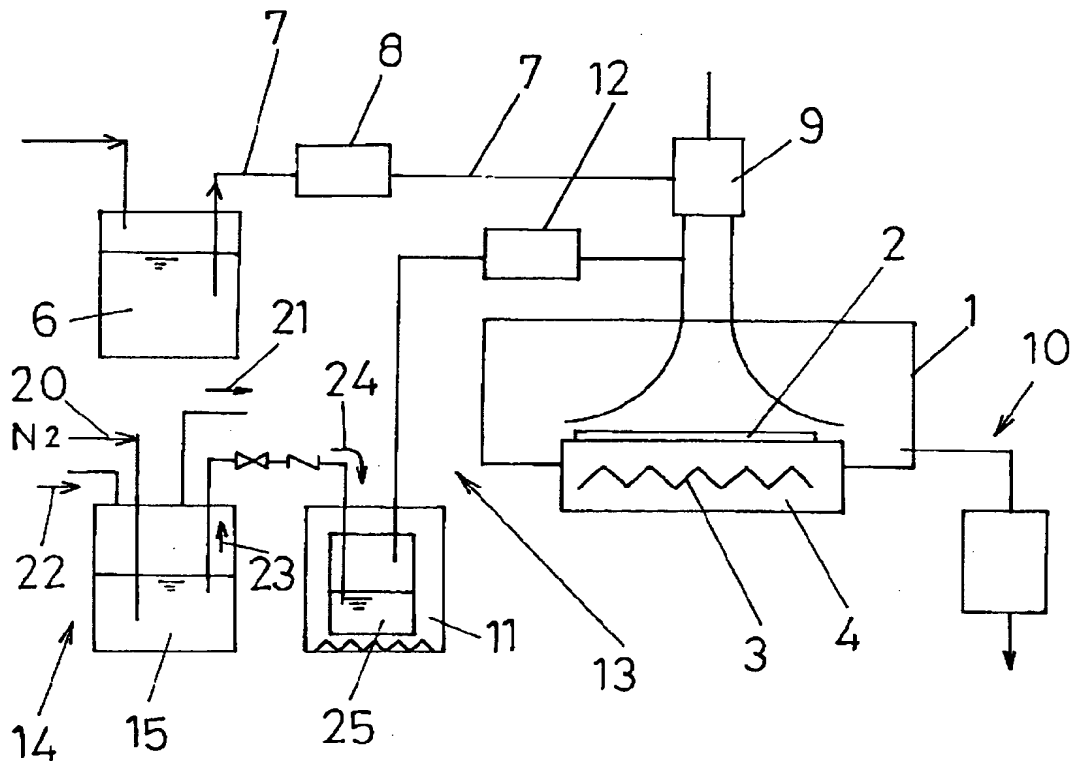
- 7 液体配管
- 8 流量制御手段
- 9 気化器
- 1 0 排ガス排出機構
- 1 3 添加ガス導入機構
- 1 1 蒸発ユニット
- 1 2 流量制御手段
- 1 4 溶存酸素を除去する機構
- 1 5 水
- 2 5 溶存酸素が除去された水

【書類名】 図面

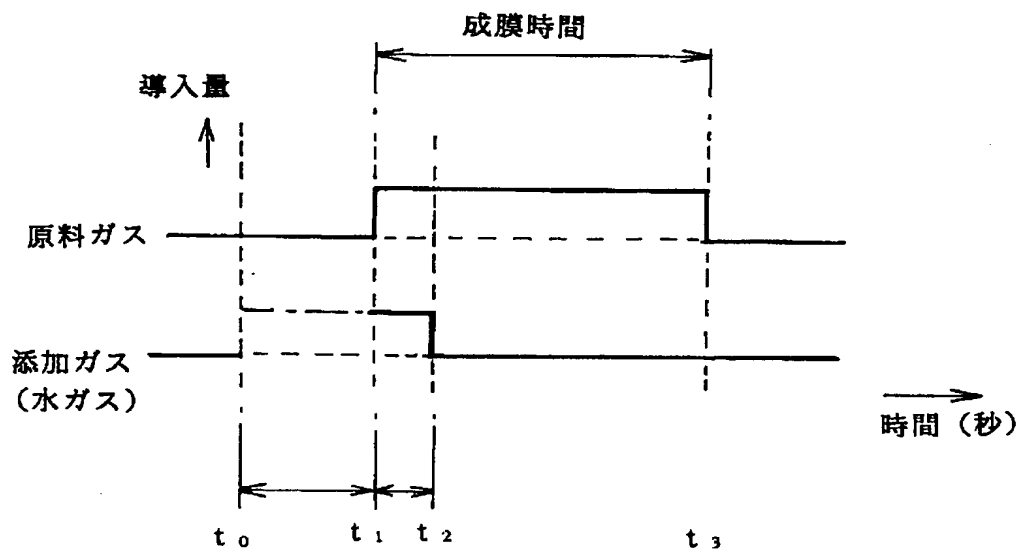
【図1】



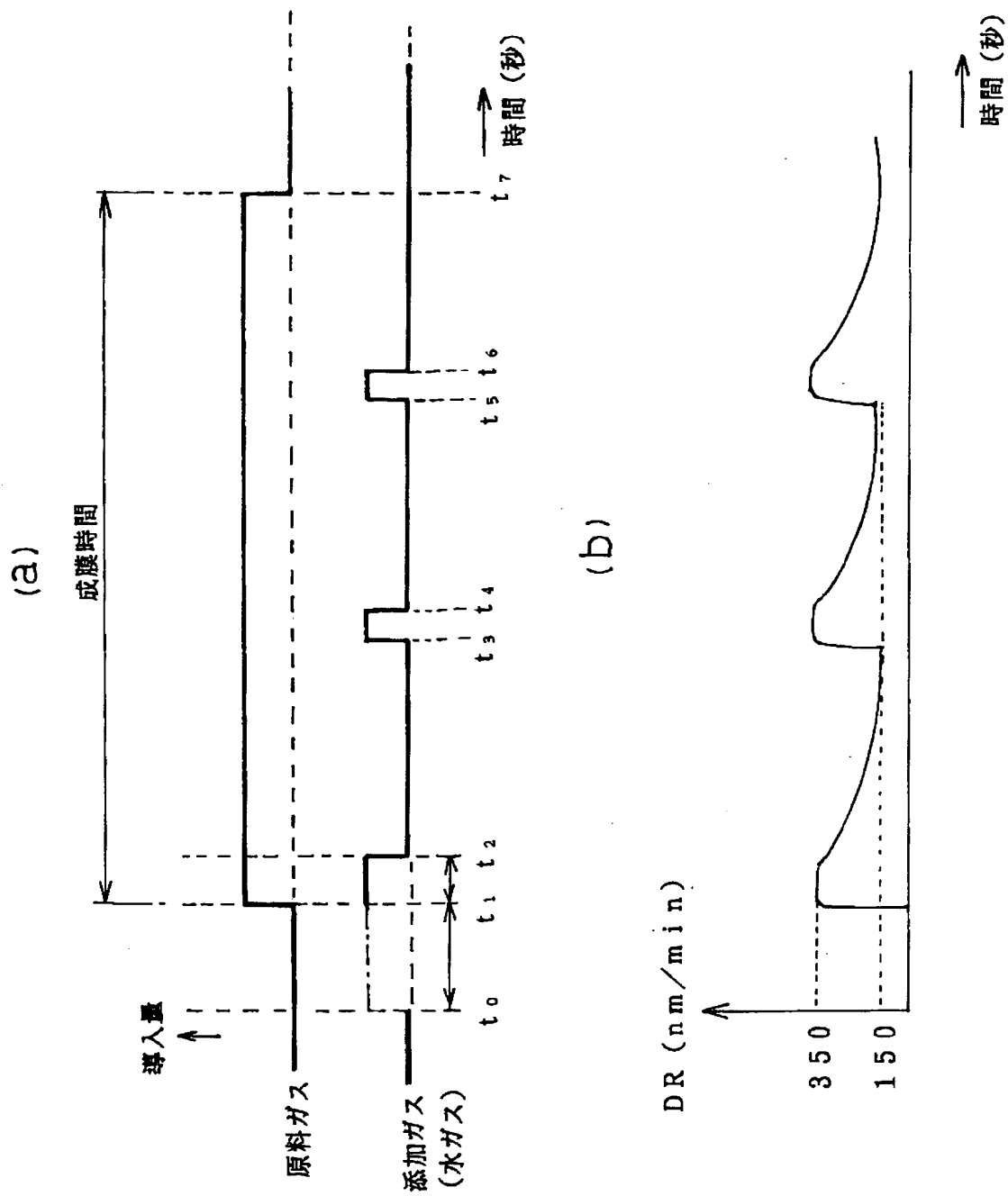
【図 2】



【図 3】



【図4】

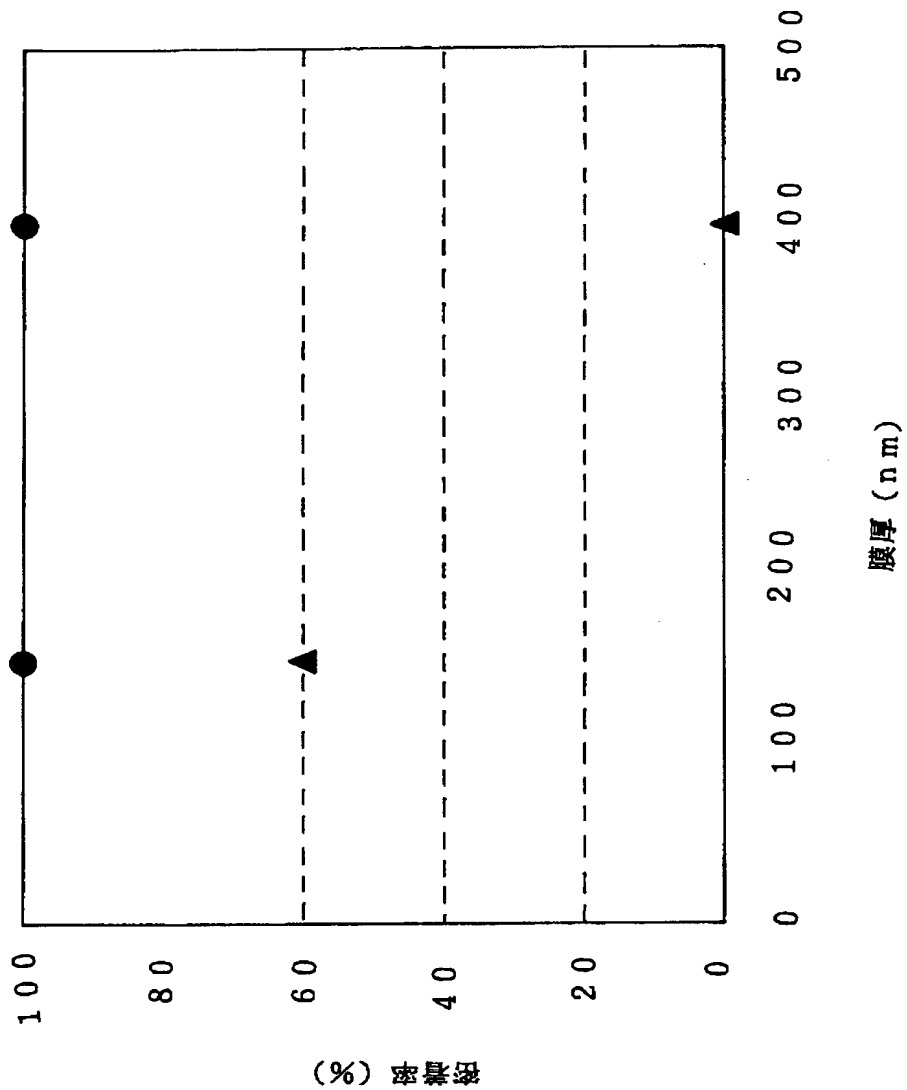




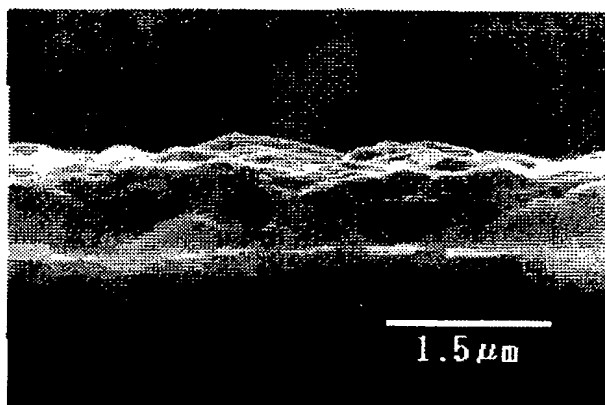
【図 5】

▲従来の方法により形成された銅薄膜

●本発明の方法で形成した銅薄膜

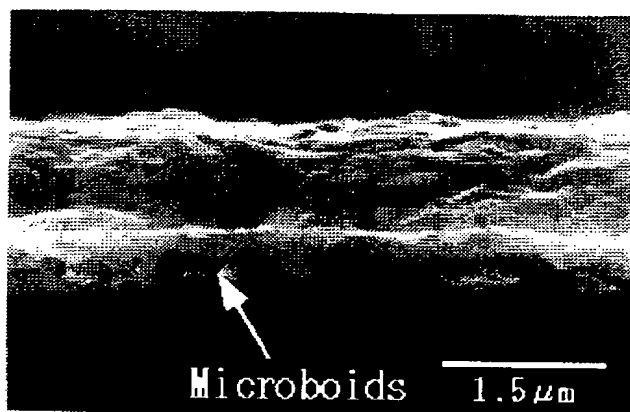


【図 6】



成膜中30秒以下水添加

【図 7】



成膜中30秒以上水添加

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 化学蒸着方法による銅薄膜の形成方法及び装置において、基板への銅薄膜の密着性を良好にすると共に、膜質も良好な銅薄膜を形成することのできる銅薄膜形成方法及び装置を提案する。

【解決手段】 基板を収容して減圧状態にされている基板処理室内に原料ガスを導入し、前記基板に銅薄膜を形成する銅薄膜形成方法において、成膜初期に前記原料ガスの導入に加えて添加ガスの導入を行い、以降、添加ガスの導入を中止すると共に原料ガスの導入を継続し、あるいは成膜工程開始前に添加ガスの導入を行うと共に、成膜初期に前記原料ガスの導入に加えて添加ガスの導入を行い、以降、添加ガスの導入を中止すると共に原料ガスの導入を継続し、銅薄膜形成を行う銅薄膜形成方法及び装置によって課題を解決した。

【選択図】 図 2

【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 1567HT01  
【提出日】 平成12年 6月30日  
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿  
【事件の表示】

【出願番号】 特願2000-171204  
【補正をする者】  
【識別番号】 000227294  
【氏名又は名称】 アネルバ株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100059281  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鈴木 正次  
【電話番号】 03-3353-3407  
【連絡先】 F A X 03-3359-8340

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内  
【氏名】 張 敏娟

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内  
【氏名】 小林 明子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内  
【氏名】 秋山 進

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

【氏名】 佐々木 俊秋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

【氏名】 関口 敦

【その他】 発明者の欄で「佐々木 敏秋」とあるのは、「佐々木  
俊秋」の誤記でしたので、これを訂正します。

【プルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 2 7 2 9 4 ]

1. 変更年月日	1 9 9 5 年 1 1 月 2 4 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号
氏 名	アネルバ株式会社